

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 06-008392

(43)Date of publication of application : 18.01.1994

(51)Int. Cl.

B32B 33/00

B05D 5/06

B32B 7/04

B32B 27/16

B32B 27/18

B32B 31/28

B44C 1/20

(21)Application number : 04-194753

(71)Applicant :

DAINIPPON PRINTING CO LTD

(22)Date of filing : 29.06.1992

(72)Inventor :

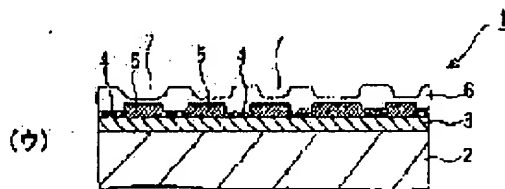
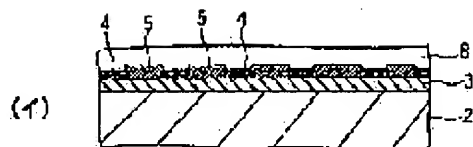
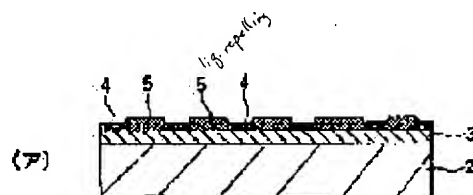
TAKAHASHI KAZUHIRO

(54) DECORATIVE SHEET AND PRODUCTION THEREOF

(57)Abstract:

PURPOSE: To enhance the adhesion between an ionizing radiation curing resin layer and liquid repelling ink and to impart excellent surface physical properties in a decorative sheet wherein the ionizing radiation curing resin layer is formed on the surface of a printed layer using liquid repelling ink in recessed parts.

CONSTITUTION: Pattern printing is applied to the surface of a base sheet 2 using liquid repelling ink consisting of at least a liquid repelling agent and an ionizing radiation curing resin to provide a liquid repelling part 5 and, after the liquid repelling part 5 is semi-cured, ionizing radiation curing 8 is applied to the entire surface of the base sheet 2 to repel the ionizing radiation curing resin on the liquid repelling part 5 and the liquid repelling part and the ionizing radiation curing resin layer are irradiated with ionizing radiation to obtain a decorative sheet 1.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

22.06.1999

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

3153349

[Date of registration]

26.01.2001

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

with Matt Alt,
STIC translator

* NOTICES *

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] Give pattern printing using the ^{lig. repelling agent} ***** ink which comes to add ^{lig. repelling agent} ***** to an ionizing-radiation hardenability resin at least, and ^{lig. repelling agent} ***** is prepared ^{lig. repelling agent} on the front-face side of a base-material sheet. The makeup sheet characterized by irradiating ionizing radiation, stiffening it, preparing an ionizing-radiation hardenability resin layer, and forming the ionizing-radiation hardenability resin layer of the upper part of ^{lig. repelling agent} ***** as a concavity after carrying out the coating of the ionizing-radiation hardenability coating and making it ^{lig. repelling agent} ***** all over the front-face side of this ^{lig. repelling agent} *****

[Claim 2] The makeup sheet according to claim 1 with which ^{lig. repelling agent} ***** has ^{lig. repelling agent} ***** and has an ionizing-radiation hardenability resin and reactivity. ^{lig. repelling characteristics}

[Claim 3] The makeup sheet according to claim 1 or 2 which prepared the ornament layer in one side or both sides of a base-material sheet.

[Claim 4] The makeup sheet according to claim 1, 2, or 3 which added the monomer of ionizing-radiation reactivity in ^{lig. repel. ink} ***** ink.

[Claim 5] The makeup sheet according to claim 1, 2, 3, or 4 which added the surface tension regulator in ionizing-radiation hardenability coating.

[Claim 6] The manufacture technique of the makeup sheet characterized by performing each following process one by one.
(A) The 3rd process which pattern printing is performed [process] to the front-face side of a base-material sheet, ^{lig. repel. ink} ***** is formed [process], and the 2nd process (C) ionizing radiation which carries out the coating of the ionizing-radiation hardenability coating, and it is made to ^{lig. repel. ink} ***** from the 1st process (B) ^{lig. repel. ink} ***** which makes the aforementioned ^{lig. repel. ink} ***** the status of ^{lig. repel. ink} ***** semi-hardening to the whole surface is irradiated [process] using the ^{lig. repel. ink} ***** ink which comes to add ^{lig. repel. ink} ***** to an ionizing-radiation hardenability resin at least, and stiffens ionizing-radiation hardenability resin coating and

[Translation done.]

curc resin + resin - 1 lig. repellent agent

NOTICES

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] this invention relates to the manufacture technique of the makeup sheet with which the concavity which aligned with the pattern was prepared, and this makeup sheet.

[0002]

[Description of the Prior Art] Conventionally, the makeup sheet with which the concavity which aligned with the pattern was formed in the front face is known. If the coating of the ionizing-radiation hardenability resin is carried out and it is stiffened from this printing section to the whole surface after this makeup sheet prints partially the ink constituent which has ***** in the front face of for example, 1 base-material sheet, ionizing-radiation hardenability coating on the fraction printed in the ink of ***** will be crawled, and the fraction will be formed as a concavity.

[0003] Moreover, the ink constituent which contains the matter (for example, polymerization inhibitor etc.) which checks hardening of an ionizing-radiation hardenability resin on 2 base-material sheet as other meanses is printed partially. From this printing fraction, the coating of the ionizing-radiation hardenability resin is carried out, it is stiffened extensively, hardening of the ionizing-radiation hardenability resin on the fraction printed in the ink which added the polymerization inhibitor is checked, it will be in the status of un-hardening or semi-hardening, and the technique of removing this fraction and making it into a concavity etc. is learned.

[0004]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] However, the conventional makeup sheet of the above 1 had the problem that the adhesion between the fractions printed in an ionizing-radiation hardenability resin and the ink of ***** for ***** added by the ink constituent with ***** was low.

[0005] Moreover, in order to form a concavity as status that an ionizing-radiation hardenability resin is not hardened (or semi-hardening), in the ink which added the polymerization inhibitor in the case of the makeup sheet of the above 2, the intensity of the resin of a concavity is inadequate and there was a problem that the physical properties of a makeup sheet front face were low. Moreover, the problem that variation came out was also in the depth of a concavity according to the diffusion to the ionizing-radiation hardenability resin paint film of a polymerization inhibitor, and the grade of bleeding.

[0006] this invention is for solving the fault of the above-mentioned conventional technique, and it aims at offering the manufacture technique for manufacturing certainly the thing for which the makeup sheet excellent in the adhesion between the printing layers for excelling in the physical properties of a makeup sheet front face, and forming an ionizing-radiation hardenability resin and a concavity is offered, and this makeup sheet.

[0007]

[Means for Solving the Problem] In order that this invention person may improve the adhesion with ***** formed in an ionizing-radiation hardenability resin and ***** ink, he uses an ionizing-radiation hardenability resin for the vehicle of ***** ink, is adding ***** , finds out that the fault of the above-mentioned conventional technique is solvable, and came to complete this invention.

[0008] Namely, this invention makeup sheet gives pattern printing using the ***** ink which comes to add ***** to an ionizing-radiation hardenability resin at least, and prepares ***** in the front-face side of a base-material sheet. After carrying out the coating of the ionizing-radiation hardenability coating and making it ***** all over the front-face side of this ***** , ionizing radiation is irradiated, and is stiffened, an ionizing-radiation hardenability resin layer is prepared, and it is characterized by forming the ionizing-radiation hardenability resin layer of the upper part of ***** as a concavity.

[0009] Moreover, in the above-mentioned makeup sheet, that in which ***** has ***** and has an ionizing-radiation hardenability resin and reactivity is desirable.

[0010] Moreover, an ornament layer can be prepared in a base-material sheet at one side or both sides.

[0011] Moreover, it is desirable to add the monomer of ionizing-radiation reactivity in ***** ink, or to add a surface tension regulator in ionizing-radiation hardenability coating.

[0012] It is characterized by the manufacture technique of this invention makeup sheet performing each following process one by one.

(A) The 3rd process which pattern printing is performed to the front-face side of a base-material sheet, ***** is formed process], and the 2nd process (C) ionizing radiation which carries out the coating of the ionizing-radiation hardenability coating,

and it is made to **** from the 1st process (B) ***** which makes the aforementioned ***** matter the status of semi-hardening to the whole surface is irradiated [process] using the ***** ink which comes to add ***** to an ionizing-radiation hardenability resin at least, and stiffens an ionizing-radiation hardenability resin [0013] Is it desirable in the above-mentioned manufacture technique not to stiffen completely ***** before hardening ionizing-radiation hardenability coating, to consider as the status of semi-hardening and to stiffen ionizing-radiation hardenability coating?

[0014]

[Example] The example of this invention is explained in detail below based on a drawing. A drawing shows the example of this invention and drawing 1 is process drawing showing one example of the manufacture technique of this invention makeup sheet.

[0015] As first shown in drawing 1 (a), after this invention makeup sheet 1 forms the pattern printing layer 4 in the front face of the base-material sheet 2 at ~~fractions~~ other than the solid printing layer 3 and a **** liquid ~~part~~ ^{part} is needed, it prints a desired pattern in the ink which has ***** which comes to add ***** to an ionizing-radiation hardenability resin at least, and forms

***** 5 ^{LR portex} ^{don't know} ^{LRA} ^{LR}
[0016] Next, as shown in drawing 1 (b), the printing pattern top which the ionizing-radiation hardenability resin 6 on ***** 5 is ^{spread} ~~formed~~, is formed as a concavity 7, and formed ***** when the coating of the ionizing-radiation hardenability coating 8 was carried out on this ***** 5 on the whole surface, and ionizing radiation is irradiated and was stiffened becomes a concavity, and the makeup sheet 1 with which the pattern and the concavity aligned is obtained [this drawing (c)].

[0017] Drawing 2 is a cross section showing other modes of this invention makeup sheet. As shown in drawing 2, this invention makeup sheet 1 can also form ***** 5 on the solid printing layer 3, without preparing pattern printing. Furthermore, any are sufficient as it even if it forms the coat of this thin resin layer in the upper part of ***** 5, and the ionizing-radiation hardenability resin layer 6 crawls completely the ionizing-radiation hardenability resin layer of the upper part of ***** 5 as shown in this drawing (b), as shown in drawing 2 (a).

[0018] Moreover, this invention makeup sheet can form ornament layers, such as the aforementioned pattern printing layer 4 and the solid printing layer 3, if needed. An ornament layer can also be formed not only by printing but by metal vacuum evaporation etc.

[0019] Even if metallic foils, such as a plastics film which consists of acrylic resin, such as polyamides, such as polyester, such as a polyethylene terephthalate, and nylon, a polyvinyl chloride, and a polymethyl methacrylate, a polycarbonate, polystyrene, a polyacrylate, a fluorine system resin, polypropylene, a cellulose triacetate, cellophane, etc. or copper, iron, and aluminum, paper, etc. are mentioned and it uses these independently, the laminating of the base-material sheet 2 used in this invention may be carried out suitably, and it may be used. Although the thickness of the base-material sheet 2 is suitably chosen according to intended use, generally 10-100 micrometers is 25-50 micrometers preferably.

^{to -1} [0020] The ink (***** ink) which forms ***** 5 makes an ionizing-radiation hardenability resin a vehicle at least, comes to add ***** to this vehicle, and mixes suitably coloring agents, such as other additives, for example, a pigment, and a color, an extender, a grinding agent (it may serve as an extender), a solvent, a stabilizer, a plasticizer, an initiator, a sensitizer, etc. further if needed.

[0021] As for ***** used for ***** ink, ***** matter, such as silicone, a polyethylene wax, a paraffine wax, a flax id wax, a wax wax, and a fluoride vinyl compound, is used. Furthermore, desirable ***** introduces the functional groups which react to the side chain of the above-mentioned ***** matter, the piece terminal, both ends, etc. with an ionizing-radiation hardenability resin, such as acrylate and methacrylate.

[0022] As for ***** which has the ***** hardenability resin of ***** , and reactivity, for example, reaction type ^{LRP} ^{LR} silicone is mentioned. This carries out the conversion of the silicone oil, and introduces the functional groups of ionizing-radiation reactivity, such as acrylate (methacrylate), into a side chain, the piece terminal, both ends, etc. The molecular weight of reaction type silicone is 2000 to about 10000, and the number of functional groups is one to about eight.

[0023] As for the addition to the ***** ink of ***** , it is desirable to add one to 10% of the weight to the dry weight of a ***** ink constituent.

[0024] The pigment of organic [which is usually used] or an inorganic system can be used for the pigment added by ***** ink. For example, a silica, an extender, a polyazo system pigment, an isoindolinone system pigment, a polyazo system pigment, a perylene system pigment, carbon black, etc. are mentioned.

^{LRP} ^{LR} [0025] Moreover, in order to give a lusterless design to the pattern of ***** , it is made [adding a grinding agent or] to ***** ink. As a grinding agent, a thing with a particle size [of a silica, a calcium carbonate, a barium sulfate, an alumina, a resin bead, etc.] of about 0.1-10 micrometers is used.

[0026] If the monomer of ionizing-radiation reactivity is added in ***** ink, the adhesion with an ionizing-radiation hardenability resin layer will improve further. The well-known monomer illustrated as a monomer (monomer) used for ionization ionizing-radiation hardenability coating later mentioned as such a monomer is used. The addition to the ***** ink of the monomer of ionizing-radiation reactivity has about 5 - 6 desirable % of the weight. ^{=ink jet} ^{see [0027]}

[0027] printing ink usual in ***** ink -- the same -- the well-known printing technique, for example, gravure, offset printing, gravure offset printing, Toppan Printing, a screen-stencil method, etc. -- or it can print on a base-material sheet using the imprint technique, and ***** 5 can be formed In addition, ***** 5 is taken as the status of semi-hardening, without making it harden completely, before stiffening ionizing-radiation hardenability coating. In this case, it is divided into ** solvent dry sand mould, ** half cure type, and ** solvent xeransis half cure combined use type as a means of semi-hardening.

[0028] The resin itself says the status that the hardening reaction is not completed, in the status that the above-mentioned **

solvent dry sand mould carried out the coating of the constituent which added the solvent to the usual ionizing-radiation hardenability resin, volatilized the solvent, and it dried. In order to maintain sufficient viscosity, thermoplastics etc. is added and it considers as suitable viscosity. As a desirable ionizing-radiation hardenability resin, a solid phase reaction type ionizing-radiation hardenability resin is in such solvent dry-sand-mould semi-hardening. A solid phase reaction type ionizing-radiation hardenability resin makes a principal component the ionizing-radiation hardenability resin which gives the paint film which it is a solid-state in the state of un-hardening, and it is a non-fluidity (set-to-touch nature) when it painted and dries and it touches by the appearance top or the hand, having thermoplasticity and solvent solubility, and is non-tackiness. For example, it is a resin given in JP,61-98599,A, JP,63-132095,A, etc.

[0029] moreover, an ionizing-radiation hardenability resin usual with the half cure type of the above-mentioned ** -- the irradiation conditions of ionizing radiation etc. -- adjusting -- half--- bridge formation -- they are the means made into the semi-hardening status as status, and the means made into the semi-hardening status by applying heat to a paint film using the resin constituent which mixed the heat-hardened type resin to the ionizing-radiation hardenability resin The blending ratio of coal of the resin mixture in this case is added below the thermosetting resin 50 weight section to the ionizing-radiation hardenability resin 100 weight section.

[0030] the status that the used [together] type of ** of the above-mentioned ** and ** dried the solvent of ** -- further -- ionizing radiation -- irradiating -- half--- bridge formation -- it is the case where the status that it considered as the status is used [0031] As the above-mentioned solid phase reaction type ionizing-radiation hardenability resin, the following (b) and two kinds of resins of (b) are mentioned, for example.

[0032] (b) The resin which has a radical polymerization nature unsaturation machine in the polymer whose glass transition temperature is 0-250 degrees C. A radical copolymerization nature unsaturation machine is introduced by the technique of (a) - (d) which mentions later ** which is specifically the following, - ** to a polymerization or the thing which carried out copolymerization.

[0033] ** The monomer:N-methylol (meta) acrylamide which has a hydroxyl group, 2-hydroxyethyl (meta) acrylate, 2-hydroxy propyl (meta) acrylate, 2-hydroxy butyl (meta) acrylate, 2-hydroxy-3 phenoxy propyl (meta) acrylate, etc., ** A monomer:(meta) acrylic acid, acryloyloxyethyl (meta) monochrome succinate, etc. which have a carboxyl group, ** The monomer:glycidyl (meta) acrylate which has an epoxy group, ** The monomer:2-aziridinyl ethyl (meta) acrylate which has an aziridinyl machine, The monomer:(meta) acrylamide which has ** amino groups, such as 2-aziridinyl propionic-acid allyl compound A die acetone (meta) acrylamide, dimethyl aminoethyl (meta) acrylate, The monomer:2-(meta) acrylamide-isobutane sulfonic acid which has ** sulfone machines, such as diethylaminoethyl (meta) acrylate ** The addition product of the radical polymerization nature monomer which has diisocyanate and active hydrogens, such as an one mol addition product of the monomer:one mol pairs of 2 and 4-toluene diisocyanate and 2-hydroxyethyl (meta) acrylate which has an isocyanate machine, etc., ** In order to adjust the glass transition point of the further above-mentioned copolymer or to adjust the physical properties of a hardening layer, copolymerization of the above-mentioned compound, and this compound and the following monomers which can be copolymerized can be carried out.

[0034] As the compound of the above-mentioned ** - **, and a monomer which can be copolymerized, it is [0035] to which methyl (meta) acrylate, ethyl (meta) acrylate, propyl (meta) acrylate, butyl (meta) acrylate, isobutyl (meta) acrylate, t-butyl (meta) acrylate, isoamyl (meta) acrylate, cyclohexyl (meta) acrylate, 2-ethylhexyl (meta) acrylate, etc. are mentioned, for example. The technique of introducing a radical polymerization nature unsaturation machine into the polymer obtained as mentioned above (a) in the case of the polymer of the monomer which has a hydroxyl group, or a copolymer (Meta) In the case of the polymer of the monomer which has (b) carboxyl group to which the condensation reaction of the monomer which has carboxyl groups, such as an acrylic acid, is carried out, and a sulfone machine, or a copolymer In the case of the polymer of the monomer which has (c) epoxy group, the isocyanate machine, or aziridinyl machine to which the condensation reaction of the monomer which has the above-mentioned hydroxyl group is carried out, or a copolymer In the case of the polymer of the monomer which has (d) hydroxyl group or the carboxyl group to which the monomer which has the monomer which has the above-mentioned hydroxyl group, or a carboxyl group is made to add, or a copolymer There is the technique of the grade to which the addition reaction of the monomer which has the monomer or aziridinyl machine which has an epoxy group or a diisocyanate compound, and the addition product of the one for one mol of a hydroxyl-group inclusion acrylic-ester monomer is carried out.

[0036] (b) The compound which the melting point is ordinary temperature (20 degrees C) -250 degree C, and has a radical polymerization nature unsaturation machine. Specifically, stearylacrylate, stearyl (meta) acrylate, thoria krill isocyanurate, cyclohexane ***** (meta) acrylate, cyclohexane ***** (meta) acrylate, ***** glycol diacrylate, ***** glycol (meta) acrylate, etc. are mentioned.

[0037] Moreover, the above (1) and the compound of (2) can also be mixed and used, and a radical polymerization nature unsaturation monomer can also be further added to them. This radical polymerization nature unsaturation monomer raises a crosslinking density in the case of ionizing-radiation irradiation. It is what raises thermal resistance. besides the above-mentioned monomer Ethylene ***** (meta) acrylate, Polyethylene ***** (meta) acrylate, hexane ***** (meta) acrylate, ***** roll pro pantry (meta) acrylate, ***** roll pro pansy (meta) acrylate, Pentaerythritol tetrapod (meta) acrylate, pen ***** (meta) acrylate, Dipentaerythritol hexa (meta) acrylate, etyleneglycol diglycidylether di(meta)acrylate, Poly-etyleneglycol diglycidylether di(meta)acrylate, Propyleneglycol diglycidylether di(meta)acrylate, Can use poly-propyleneglycol diglycidylether di(meta)acrylate, sorbitol tetraglycidyl ether tetrapod (meta) acrylate, etc., and the ionizing-radiation line hardenability resin 100 weight section is received. It is desirable to use in 0.1 - 100 weight section.

Furthermore, what generates a radical as a sensitizer in the above-mentioned constituent by UV irradiations, such as benzoin ether, such as a benzoquinone, a benzoin, and a benzoin methyl ether, halogenation acetophenones, and biacetyls, is added.

[0038] ***** 5 is formed only in the fraction which is going to form the concavity of the makeup sheet 1. As a design of this ***** 5 (namely, pattern which forms the concavity of a makeup sheet), although what is necessary is just to prepare arbitrary patterns, the concavity of the joint section of the thing and tile with which this pattern copied the shape of a toothing of a natural product like the conduit section of a moire, various kinds of abstract patterns, such as a letter symbol, etc. are mentioned, for example. As for the thickness of ***** 5, it is desirable to form in 0.1 micrometers - about 10 micrometers.

[0039] The ionizing-radiation hardenability resin layer 6 formed in the front face of this invention makeup sheet is formed for the enhancement in the surface protection of a makeup sheet, or design nature, and the constituent which mixed suitably a polymerization nature unsaturated bond or the prepolymer which has an epoxy group, oligomer and/or a monomer (monomer), and various additives is used into a molecule.

[0040] As an example of the aforementioned prepolymer and oligomer, there is acrylate, such as methacrylate, such as unsaturated polyesters, such as a condensate of an unsaturation dicarboxylic acid and polyhydric alcohol, polyester methacrylate, polyether methacrylate, polyol methacrylate, and melamine methacrylate, polyester acrylate, epoxy acrylate, urethane acrylate, polyether acrylate, polyol acrylate, and melamine acrylate, etc.

[0041] As an example of the aforementioned monomer, styrene system monomers, such as styrene and an alpha methyl styrene, A methyl acrylate, acrylic-acid-2-ethylhexyl, an acrylic-acid methoxy ethyl, An acrylic-acid butoxy ethyl, a butyl acrylate, acrylic-acid methoxy butyl, Acrylic esters, such as an acrylic-acid phenyl, a methyl methacrylate, An ethyl methacrylate, a methacrylic-acid propyl, a methacrylic-acid methoxy ethyl, Methacrylic esters, such as a methacrylic-acid ethoxy methyl, a methacrylic-acid phenyl, and methacrylic-acid lauryl acrylic-acid-2-(N and N-diethylamino) ethyl and ***** krill acid-2- (N --) N-dimethylamino ethyl, an acrylic-acid-2-(N and N-dibenzylamino) methyl, The substitute amino-alcohol ester of unsaturation *****, such as an acrylic-acid-2-(N and N-diethylamino) propyl Unsaturation carvone acid amides, such as an acrylamide and methacrylamide, ethylene glycol diacrylate, Propylene glycol diacrylate, propylene glycol diacrylate, Neopentyl glycol diacrylate, 1, 6 hexanediol diacrylate, Compounds, such as triethylene glycol diacrylate, dipropylene glycol diacrylate, Polyfunctional nature compounds, such as ethylene glycol diacrylate, propylene-glycol dimethacrylate, and diethylene-glycol dimethacrylate, and/ Or the poly-thiol compounds which have two or more thiol groups, for example, trimethylol-propane ***** glycolate, a trimethylol-propane ***** rate, a pentaerythritol tetrapod thioglycol, etc. are in a molecule.

[0042] although one sort or two sorts or more are mixed and the above compound is used if needed, in order to give the usual coating fitness to ionizing-radiation hardenability coating -- the aforementioned prepolymer or a poly-thiol -- 5 % of the weight or more and the aforementioned monomer -- and -- or it is desirable to make a poly-thiol into 95 or less % of the weight

[0043] selection of a monomer -- the time -- carrying out -- if -- a hardened material -- when flexibility is demanded, the amount of a monomer is lessened slightly in the domain without coating fitness top trouble, or it considers as the structure of comparatively a low crosslinking density using one organic functions or 2 organic-functions ***** monomer Moreover, when the thermal resistance of a hardened material, a degree of hardness, solvent resistance, etc. are demanded, it is desirable to consider as the structure of a viaduct density, using the acrylate monomer of three or more organic functions in to make [more] the amount of a monomer in the domain without coating fitness top trouble *****. 1, 2 organic-functions monomer, and the monomer of three or more organic functions can be mixed, and the coating fitness and the physical properties of a hardened material can also be adjusted.

[0044] As above 1 functionality acrylate monomers, again, as 2 organic-functions acrylate, ethylene-glycol-diacrylate, 1, and 6-hexanediol diacrylate etc. is mentioned, and 2-hydroxy acrylate, 2-hexyl acrylate, phenoxy ethyl acrylate, etc. are mentioned for trimethylolpropane triacrylate, pen ***** (tetrapod) acrylate, dipentaerythritol hexaacrylate, etc. as acrylate of three or more organic functions.

[0045] It is desirable to add the additive (surface tension regulator) for adjusting surface tension to ionizing-radiation hardenability coating in this invention. If a surface tension regulator is added and the surface tension of the constituent of ionizing-radiation hardenability coating is changed arbitrarily, the boundary tension between *****s 5 will change, and as the crawling condition of the ionizing-radiation hardenability resin layer 6 shows in the drawing 1 and the drawing 2 (a), it will remain in the front face of ***** 5 thinly, without crawling ionizing-radiation hardenability coating completely, and will be formed as a surface resin layer which protects ***** 5.

[0046] Moreover, if both constituent is adjusted so that ionizing-radiation hardenability coating and the boundary tension of ***** may become large, as shown in drawing 2 (b), ionizing-radiation hardenability coating of the upper part of ***** will crawl completely, and will be formed (for example, when not adding a surface tension regulator at all in ionizing-radiation hardenability coating). However, the size relation of boundary tension becomes < (critical surface tension of *****) (surface tension of coating) here.

[0047] Although *****, such as the silicone with the well-known surface tension regulator which adds in ionizing-radiation hardenability coating and adjusts the surface tension of this coating, a polyethylene wax, a paraffine wax, a flax id wax, a wax wax, and a fluoride vinyl compound, are used, especially a desirable thing is desirable since the adhesion with an ionizing-radiation resin layer improves further when it uses ***** which has the ionizing-radiation hardenability resin added also in the ink for *****, and reactivity.

[0048] Moreover, as various additives of the others added by ionizing-radiation hardenability coating, in order to adjust physical properties, such as the flexibility of a hardened material, and a surface hardness, to at least one sort of the aforementioned

prepolymer, oligomer, and a monomer, one to 70% of the weight, it can mix five to 50% of the weight, and the ionizing-radiation nonhardening resin shown below can be used preferably. Moreover, in order to adjust surface gloss like the ink for ****, you may add a matte agent. Moreover, a pearl pigment, a bead pigment, other color pigments, etc. may be added, and you may color. [0049] Thermoplastics, such as an urethane system, a fibrin system, a polyester system, acrylic, a butyral system, a polyvinyl chloride, and polyvinyl acetate, is used, and an ionizing-radiation nonhardening resin has a fibrin system, an urethane system, and an especially desirable butyral system from a flexible point.

[0050] When carrying out the hardening polymerization of the ionizing-radiation hardenability coating by ultraviolet rays, acetophenones, benzophenones, ***** benzoyl benzoate, alpha-amino ***** ester, tetramethylthiuram monosulfide, and thioxan tons can be mixed as a photopolymerization initiator, n butylamine, a triethylamine, a tree n-butyl phosphine, etc. can be mixed as a photosensitizer, and it can use.

[0051] It is desirable to use coating of the combination of an ionizing-radiation hardenability resin which a surface hardness and a Scotch tape-proof detachability (property in which a paint film does not exfoliate even if it exfoliates the Scotch tape once stuck on the paint film front face) are compatible, and was especially indicated by Japanese Patent Application No. 52872 [four to] as a good specification. Moreover, especially as ionizing radiation, an electron ray is desirable. ***** [like silicone acrylate] whose above-mentioned desirable compound is exists in the state of variance, and is restricted to viscosity's specialization within the limits.

[0052] Points, such as the physical properties after hardening (especially hardness, adhesion, an electrical property) and chemical resistance, to the molecular weight of the desirable oligomer used for ionizing-radiation hardenability coating with which an above-mentioned surface hardness and the above-mentioned detachability for a Scotch tape are compatible is the acrylate system prepolymer of 1000-3000. Although polyester acrylate, epoxy acrylate, polyurethane acrylate, polyether acrylate, oligo acrylate, alkyd acrylate, polyol acrylate, etc. are specifically mentioned, especially the polyester acrylate from the viewpoint of reduction-izing of viscosity and low-cost-izing is desirable.

[0053] On the other hand, as a monomer of desirable ionizing-radiation polymerization nature, if ** skin stimulative which has ** hypoviscosity, ** solubility size, ** low volatility, and two or more ** functional groups is small and safety takes points, such as being high, into consideration in the selection, the acrylate or the methacrylate system monomer of molecular weight 100-400 will be used preferably, and 1, 6 hexanediol diacrylate, dipropylene glycol diacrylate, tripropylene glycol diacrylate, trimethylolpropane triacrylate, etc. will specifically be mentioned.

[0054] Although the compounding ratio of the above-mentioned oligomer and a monomer is suitably chosen according to a modality, it is desirable to blend the monomer of the about 70 weight section, for example to the polyester system oligomer 100 weight section. When there are few monomer loadings, viscosity increases, leveling nature falls and **** becomes that there is nothing to high-speed coating. Moreover, if there are too many monomers, it fumes at the time (at for example, the time of EB irradiation) of a hardening reaction, and evils, such as a degradation of a filament, arise, and it is not desirable in manufacture environment.

[0055] Generally as a makeup sheet for building materials, to excel in Scotch tape-proof [a] nature, b solvent resistance, c thermal resistance, d abrasion resistance, e chemical resistance, f resistance to contamination, and g durability is demanded. As for the property of b-g, it is possible for you to make it improve to some extent by choosing the above-mentioned oligomer and a monomer suitably also of the above-mentioned property. Moreover, in order to make good Scotch tape-proof nature of the above-mentioned a, it is necessary to suppress an adhesion operation of a tape, and surface energy on the front face of a paint film is made small, and let Scotch tape-proof nature be a good thing by using the constituent which made a release agent like silicone acrylate exist in the distributed status (especially emulsion type), without reducing the property of the above b-g. When, as for 400-8,000 (still preferably 500-2,000), and a functional group, molecular weight 500-10,000 (still preferably 2,000-4,000) and the functional-group equivalent (molecular weight/functional group) take electron ray (EB) hardening into consideration as such silicone acrylate, an methacrylic machine, an acrylic machine, and a sulfhydryl group are desirable. Moreover, although you may be in the status currently simply mixed with the above-mentioned oligomer or the monomer, you may copolymer-ize the silicone acrylate added by ionizing-radiation hardenability coating. 5 % of the weight is desirable still desirable, and the addition of silicone acrylate has ****, especially the desirable domain of 0.5-2.0 at 0.1 - 3.0 % of the weight. Scotch tape-proof nature and ***** nature have the good domain of this addition, and the paint film excellent in the mold-release characteristic without a pinhole is obtained.

[0056] For carrying out the coating of the ionizing-radiation hardenability coating, the technique of a well-known technique various], for example, roll coat, curtain flow coat, wire bar coat, reverse-video coat, gravure coat, gravure reverse-video coat, air knife coat, kiss coat, smooth coat, and comma coat etc. is used.

[0057] Although the amount of coatings of ionizing-radiation hardenability coating can be suitably decided according to the thickness of the ionizing-radiation hardenability resin layer 6 which carries out a coating and is obtained, it is usually at the xeransis time, and it adjusts the amount of coatings so that it may become in thickness of about 0.1-100 micrometers. When there are few amounts of coatings, it becomes difficult to form coating nonuniformity or ***** as a concavity, and when there are too many amounts of coatings, coating of ***** will be crawled enough, a concavity will not fully be formed, and this layer will be thickly formed beyond the need, and it becomes in cost and disadvantageous.

[0058] The ionizing radiation used for hardening of an ionizing-radiation hardenability resin means what has a polymerization and the ***** quantum which can construct a bridge for a molecule among an electromagnetic wave or a charged-particle line, and ultraviolet rays and an electron ray are usually used. As an ultraviolet line source which generates ultraviolet rays, the

light sources, such as a ultrahigh pressure mercury lamp, a high pressure mercury vapor lamp, a low pressure mercury lamp, a carbon arc, a black light lamp, and a metal halide lamp, are used. Moreover, the electron with the energy of 100-1000keV is irradiated, using various electron ray particle accelerators, such as a cock loft ***** type, a ***** graph type, a resonance-transformer type, an insulating core transformer type or a linear model, a dynamitron type, and a RF type, as a source of an electron ray. As quantity of radiation, it is usually 0.5 - 30Mrad.

[0059] The solid printing layer 3 and the pattern printing layer 4 are formed in a well-known vehicle using well-known printing meanses, such as gravure, offset gravure, silk screen printing, offset printing, an electrostatic printing, and jet print printing, or an imprint means using the ink which distributed the pigment etc. What is necessary is just to choose from the shank of natural products, such as a pattern of a grid, a dot, etc., a abstract shank or grain, and a moire, a character, a notation, etc. suitably as a pattern of the pattern printing layer 4 according to a request. Moreover, as ink which forms the solid printing layer 3 and the pattern printing layer 4, pearl-pigment ink, bead pigment ink, etc. can also be used. It not only forms the solid printing layer 3 and the pattern printing layer 4 by above-mentioned printing and an above-mentioned imprint, but you may form it by partial vacuum evaporationo, gross matte printing, etc.

[0060] In order to take out a Scotch tape-proof detachability, using paper especially as a base material, it is good for adhesion to be good to the vehicle of the ink of a solid printing layer, and to use the resin with strong cohesive force for it. As such a resin, the mixture of an aqueous salt type acrylic, urethane, urethane, and a vinyl chloride vinyl acetate copolymer is used preferably. In case ionizing-radiation hardenability coating generally hardens, in order to contract quickly, although it exfoliates in part microscopically between ink and a base material and the Scotch tape-proof nature of a paint film falls greatly by the shearing stress of ink, the generated ink by hardening deflation if the adhesion of a base material is bad (in for example, the case of the ink which made the nitrocellulose system resin the vehicle), and a base-material interface, since the above-mentioned resin has the good adhesion between ink and a base material, it does not have such fear.

[0061] this invention makeup sheet fits various intended use, for example, is useful as ornament material, such as ornament materials, such as a building, a car, a vessel, furniture, a musical instrument, or cabinets, and a wrapping.

[0062] The concrete example of this invention is given and this invention is explained still in detail.

[0063] After giving solid printing and pattern printing to the front face of a chlorination vinyl sheet (20PHR) with an example 1 thickness of 0.15mm by the usual gravure method, the conduit pattern of a moire pattern was printed and it was made to dry for 40 degree-Cx 2 minutes by the gravure method using the following conduit ink constituent. (It is in the status that did not irradiate ultraviolet rays in this case in addition at this conduit ink, but only the solvent was volatilized.) Subsequently to 10g of coverages/, and m2 (dry), the coating of the ionizing-radiation hardenability coating was carried out by the roll coat method so that it might become the front face of the above-mentioned printed matter, ultraviolet rays (80Wx10m /, and min x4 pass) were irradiated, conduit ink and ionizing-radiation hardenability coating were stiffened, and the makeup sheet was obtained The obtained makeup sheet had the good adhesion between conduit printing and a surface ultraviolet-rays hardening type resin layer.

[0064]

[Conduit ink (**** ink) composition]

- Ultraviolet-rays hardening type resin (Mitsubishi Petrochemical make : ***** H-2000) 100 weight section and ***** (silicone) 7 ** and pigment It is ** [0065] suitably.

[Function] If this invention forms ***** and the coating of the ionizing-radiation hardenability coating is carried out, as shown in this drawing (c), the fraction of ionizing-radiation hardenability coating on ***** 5 will be in the status that ionizing-radiation hardenability coating was crawled, by ***** added by *****. And if ionizing radiation is irradiated, ***** and ionizing-radiation hardenability coating of the semi-hardening status will harden, the fraction of ionizing-radiation hardenability coating of ***** will serve as a concavity, and the concavity 7 which aligned with the pattern printed using the ink for **** will be formed. Since the adhesion of above-mentioned ***** 5 and the ionizing-radiation hardenability resin layer 6 is using the ionizing-radiation hardenability resin for the vehicle of the ***** ink which forms ***** 5, good adhesion is obtained.

[0066] In this case, when the material which has an ionizing-radiation hardenability resin and reactivity is used for ***** , an ionizing-radiation hardenability resin layer and ***** react, and it joins together firmly chemically, and both stick more firmly and are formed.

[0067] Moreover, it can perform easily adjusting the thickness of the ionizing-radiation hardenability resin layer 6 on ***** 6 so that a crawling may be weakened and the ionizing-radiation hardenability resin layer 6 may be thinly formed also in the front face of ***** 5 by adding a surface tension regulator in ionizing-radiation hardenability coating, as are shown in drawing 2 (b), and the ***** top of the ionizing-radiation hardenability resin layer 6 will be made to crawl completely or is shown in drawing 1 (c).

[0068] Moreover, when an ionizing-radiation reactivity monomer is added in the ink for ****, this monomer and ionizing-radiation reactivity resin of ***** react and carry out a crosslinking bond.

[0069] not the status completely hardened when the coating of the ionizing-radiation hardenability coating was carried out, although the manufacture technique of this invention makeup sheet used the ionizing-radiation hardenability resin for ***** as a vehicle but the semi-hardening status -- it is -- an ionizing-radiation hardenability resin -- simultaneously, it is made to harden -- it can fold and sufficient bridge formation is performed between an ionizing-radiation hardenability resin layer and the ionizing-radiation hardenability resin of *****

[0070]
 [Effect of the Invention] As explained above, since this invention makeup sheet uses the ionizing-radiation hardenability resin for the ink for **** as a vehicle, good adhesion is obtained between an ionizing-radiation hardenability resin .

layer and *****, and even if it is the case where ***** is further exposed to a front face, the makeup sheet excellent in surface physical properties is obtained.

[0071] Better adhesion is obtained when what has an ionizing-radiation hardenability resin and reactivity is used for *****.

[0072] Moreover, when the monomer of ionizing-radiation reactivity is added in ***** ink, the adhesion of ***** and an ionizing-radiation hardenability resin layer improves further.

[0073] Moreover, when a surface tension regulator is added in ionizing-radiation hardenability coating, the configuration of a concavity can be controlled arbitrarily and especially a concavity can be formed sharply.

[0074] The manufacture technique of this invention makeup sheet can manufacture certainly the makeup sheet excellent in the above-mentioned **** design nature and physical properties, and in order to make especially ***** ink into the semi-hardening status, to irradiate ionizing radiation and to carry out the coating of the ionizing-radiation hardenability coating after a coating, it has the effect that the makeup sheet excellent in the adhesion between ***** and an ionizing-radiation hardenability resin layer is obtained.

[Translation done.]

(19)日本国特許庁(JP)

(12)公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-8392

(43)公開日 平成6年(1994)1月18日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
B 3 2 B 33/00		7141-4F		
B 0 5 D 5/06	1 0 1 D	8720-4D		
B 3 2 B 7/04		9267-4F		
27/16		6122-4F		
27/18	Z	6122-4F		

審査請求 未請求 請求項の数6(全9頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願平4-194753

(22)出願日 平成4年(1992)6月29日

(71)出願人 000002897

大日本印刷株式会社

東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号

(72)発明者 高橋 一弘

東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号

大日本印刷株式会社内

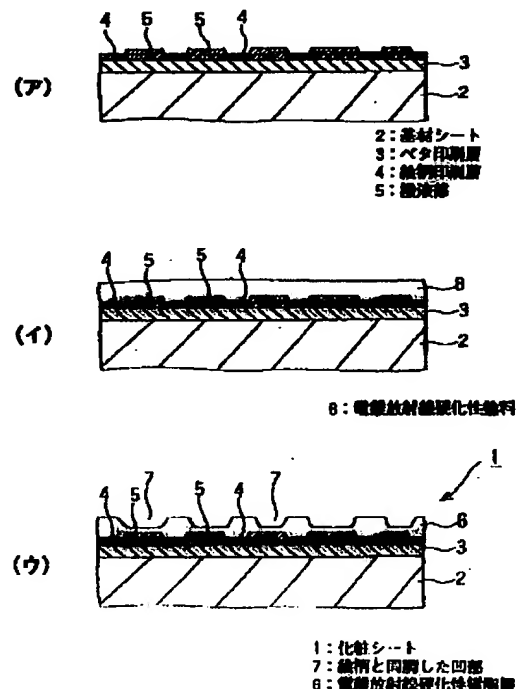
(74)代理人 弁理士 細井 勇

(54)【発明の名称】 化粧シート及び該化粧シートの製造方法

(57)【要約】

【目的】 撚液性インキを用いた印刷部の表面に電離放射線硬化性樹脂層が形成され、該印刷部の上部の電離放射線硬化性樹脂層が凹部として形成された化粧シートにおいて、電離放射線硬化性樹脂層と撚液性インキとの間の密着性を向上させ、且つ表面物性に優れた化粧シートを提供する。

【構成】 基材シート2の表面に、少なくとも撚液剤と電離放射線硬化性樹脂とからなる撚液性インキで絵柄印刷を行い撚液部5を設け、撚液部を半硬化状態とした後、全面に電離放射線硬化性塗料8を塗工して撚液部5の上の電離放射線硬化性樹脂をはじかせて、電離放射線を照射して撚液部と電離放射線硬化性樹脂層を硬化させ化粧シート1を得た。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 基材シートの表面側に、少なくとも電離放射線硬化性樹脂に撚液剤を添加してなる撚液性インキを用いて絵柄印刷を施し撚液部を設け、該撚液部の表面側全面に電離放射線硬化性塗料を塗工して撚液させた後、電離放射線を照射して硬化させ電離放射線硬化性樹脂層を設け、撚液部の上部の電離放射線硬化性樹脂層が凹部として形成されていることを特徴とする化粧シート。

【請求項2】 撚液剤が、撚液性を有し且つ電離放射線硬化性樹脂と反応性を有する請求項1記載の化粧シート。

【請求項3】 基材シートの片面もしくは両面に装飾層を設けた請求項1又は2記載の化粧シート。

【請求項4】 撚液性インキに電離放射線反応性のモノマーを添加した請求項1、2又は3記載の化粧シート。

【請求項5】 電離放射線硬化性塗料に表面張力調整剤を添加した請求項1、2、3又は4記載の化粧シート。

【請求項6】 下記の各工程を順次行うことを特徴とする化粧シートの製造方法。

(A) 少なくとも電離放射線硬化性樹脂に撚液剤を添加してなる撚液性インキを用いて、基材シートの表面側に絵柄印刷を行い撚液部を形成し、前記撚液部を半硬化の状態とする第1工程

(B) 撚液部の上から全面に電離放射線硬化性塗料を塗工して撚液させる第2工程

(C) 電離放射線を照射して電離放射線硬化性樹脂塗料と撚液部を硬化させる第3工程

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は絵柄と同調した凹部が設けられた化粧シート及び該化粧シートの製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 従来、表面に絵柄と同調した凹部が形成された化粧シートが知られている。この化粧シートは例えば、1) 基材シートの表面に撚液性のあるインキ組成物を部分的に印刷した後、該印刷部の上から全面に電離放射線硬化性樹脂を塗工して硬化させると、撚液性のインキで印刷した部分の上の電離放射線硬化性塗料がはじかれてその部分が凹部として形成されるものである。

【0003】 また、その他の手段として、2) 基材シートの上に電離放射線硬化性樹脂の硬化を阻害する物質（例えば重合禁止剤等）を含むインキ組成物を部分的に印刷し、該印刷部分の上から全面的に電離放射線硬化性樹脂を塗工して硬化させ、重合禁止剤を添加したインキで印刷した部分の上の電離放射線硬化性樹脂の硬化が阻害され、未硬化もしくは半硬化の状態となり、該部分を除去して凹部とする方法等が知られている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、上記

1) の従来の化粧シートは、撚液性のあるインキ組成物に添加されている撚液剤のために、電離放射線硬化性樹脂と撚液性のインキで印刷した部分との間の密着性が低いという問題があった。

【0005】 また、上記2) の化粧シートの場合、重合禁止剤を添加したインキで電離放射線硬化性樹脂を未硬化（又は半硬化）の状態として凹部を形成するため、凹部の樹脂の強度が不十分であり、化粧シート表面の物性が低いという問題があった。又、重合禁止剤の電離放射線硬化性樹脂塗膜への拡散、ブリードの程度によって凹部の深さにバラツキが出るという問題もあった。

【0006】 本発明は上記従来技術の欠点を解決するためのものであり、化粧シート表面の物性に優れ、かつ電離放射線硬化性樹脂と凹部を形成するための印刷層との間の密着性に優れた化粧シートを提供すること及び該化粧シートを確実に製造するための製造方法を提供することを目的とする。

【0007】

【課題を解決するための手段】 本発明者は、電離放射線硬化性樹脂と撚液性インキにより形成した撚液部との密着性を改良するために、撚液性インキのビヒクルに電離放射線硬化性樹脂を用い、撚液剤を添加することで、上記従来技術の欠点を解決できることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0008】 即ち、本発明化粧シートは、基材シートの表面側に、少なくとも電離放射線硬化性樹脂に撚液剤を添加してなる撚液性インキを用いて絵柄印刷を施し撚液部を設け、該撚液部の表面側全面に電離放射線硬化性塗料を塗工して撚液させた後、電離放射線を照射して硬化させ電離放射線硬化性樹脂層を設け、撚液部の上部の電離放射線硬化性樹脂層が凹部として形成されていることを特徴とするものである。

【0009】 また上記化粧シートにおいて、撚液剤が、撚液性を有し且つ電離放射線硬化性樹脂と反応性を有するものが好ましい。

【0010】 また、基材シートには片面もしくは両面に装飾層を設けることができる。

【0011】 また、撚液性インキに電離放射線反応性のモノマーを添加したり、電離放射線硬化性塗料に表面張力調整剤を添加するのが好ましい。

【0012】 本発明化粧シートの製造方法は、下記の各工程を順次行うことを特徴とするものである。

(A) 少なくとも電離放射線硬化性樹脂に撚液剤を添加してなる撚液性インキを用いて、基材シートの表面側に絵柄印刷を行い撚液部を形成し、前記撚液性物質を半硬化の状態とする第1工程

(B) 撚液部の上から全面に電離放射線硬化性塗料を塗工して撚液させる第2工程

(C) 電離放射線を照射して電離放射線硬化性樹脂を硬

化させる第3工程

【0013】上記製造方法において、電離放射線硬化性塗料を硬化する前の撹液部を完全に硬化させず半硬化の状態とし、電離放射線硬化性塗料を硬化させることが好ましいか。

【0014】

【実施例】以下本発明の実施例を図面に基き詳細に説明する。図面は本発明の実施例を示し図1は本発明化粧シートの製造方法の1例を示す工程図である。

【0015】先ず図1(ア)に示すように本発明化粧シート1は、基材シート2の表面に必要に応じベタ印刷層3、や撹液部以外の部分に絵柄印刷層4を設けた後、少なくとも電離放射線硬化性樹脂に撹液剤を添加してなる撹液性を有するインキで所望のパターンを印刷して撹液部5を形成する。

【0016】次に図1(イ)に示すように該撹液部5の上に全面に電離放射線硬化性塗料8を塗工して電離放射線を照射して硬化させると、撹液部5の上の電離放射線硬化性樹脂6がはじかれて凹部7として形成され、撹液部を形成した印刷絵柄の上が凹部になり、絵柄と凹部とが同調した化粧シート1が得られる〔同図(ウ)〕。

【0017】図2は本発明化粧シートの他の態様を示す断面図である。図2に示すように本発明化粧シート1は絵柄印刷を設けずにベタ印刷層3の上に撹液部5を形成することもできる。更に、電離放射線硬化性樹脂層6は図2(a)に示すように、撹液部5の上部に薄い該樹脂層の皮膜を形成したり、また同図(b)に示すように撹液部5の上部の電離放射線硬化性樹脂層を完全にはじいても、いずれでもよい。

【0018】また、本発明化粧シートは前記の絵柄印刷層4やベタ印刷層3等のような装飾層を必要に応じ形成することができる。装飾層は印刷のみならず金属蒸着等で形成することもできる。

【0019】本発明において用いる基材シート2は、ポリエチレンテレフタレート等のポリエステル、ナイロン等のポリアミド、ポリ塩化ビニル、ポリメタクリル酸メチル等のアクリル樹脂、ポリカーボネート、ポリスチレン、ポリアクリレート、フッ素系樹脂、ポリプロピレン、三酢酸セルロース、セロファン等からなるプラスチックフィルム、或いは銅、鉄、アルミニウム等の金属箔、紙等が挙げられ、これらを単独で使用しても又は適宜積層させて使用しても良い。基材シート2の厚さは用途に応じて適宜選択されるが、一般に10~100 μ m、好ましくは25~50 μ mである。

【0020】撹液部5を形成するインキ(撹液性インキ)は、少なくとも電離放射線硬化性樹脂をビヒクルとし該ビヒクルに撹液剤を添加してなるものであり、更に必要に応じその他の添加剤、例えば顔料、染料等の着色剤、体質顔料、艶消し剤(体質顔料を兼ねる場合もある)、溶剤、安定剤、可塑剤、開始剤、増感剤等を適宜

混合する。

【0021】撹液性インキに用いる撹液剤はシリコン、ポリエチレンワックス、パラフィンワックス、アマイドワックス、ろうワックス、フッ化ビニル化合物等の撹液性物質が用いられる。更に好ましい撹液剤は、上記の撹液性物質の側鎖、片末端、両末端等に、電離放射線硬化性樹脂と反応するアクリレート、メタクリレート等の官能基を導入したものである。

【0022】上記での如き電離放射線硬化性樹脂と反応性を有する撹液剤は、例えば反応型シリコンが挙げられる。これはシリコンオイルを变成してアクリレート(メタクリレート)等の電離放射線反応性の官能基を側鎖、片末端、両末端等に導入したものである。反応型シリコンの分子量は2000~10000程度、官能基数は1~8程度である。

【0023】撹液剤の撹液性インキへの添加量は、撹液性インキ組成物の乾燥重量にたいして1~10重量%添加するのが好ましい。

【0024】撹液性インキに添加される顔料は、通常使用される有機又は無機系の顔料が使用できる。例えば、シリカ、体質顔料、ポリアゾ系顔料、イソインドリノン系顔料、ポリアゾ系顔料、ペリレン系顔料、カーボンブラック等が挙げられる。

【0025】また、撹液部の絵柄に艶消しの意匠を付与するために撹液性インキに艶消し剤を添加することかできる。艶消し剤としてはシリカ、炭酸カルシウム、硫酸バリウム、アルミナ、樹脂ビーズ等の粒径0.1~10 μ m程度のものが使用される。

【0026】撹液性インキには電離放射線反応性のモノマーを添加すると、更に電離放射線硬化性樹脂層との密着性が向上する。このようなモノマーとしては後述する電離放射線硬化性塗料に使用されるモノマー(単量体)として例示した公知のモノマーが使用される。電離放射線反応性のモノマーの撹液性インキに対する添加量は、5~6重量%程度が好ましい。

【0027】撹液性インキは、通常の印刷インキと同様に公知の印刷方法、例えばグラビア印刷、オフセット印刷、グラビアオフセット印刷、凸版印刷、スクリーン印刷方式等や、または転写方法を用いて基材シート上に印刷して撹液部5を形成することができる。尚、撹液部5は電離放射線硬化性塗料を硬化させる前は、完全に硬化させずに半硬化の状態とする。この場合、半硬化の手段としては、①溶剤乾燥型、②ハーフキュア型、③溶剤乾燥ハーフキュア併用型に分けられる。

【0028】上記①溶剤乾燥型は、通常の電離放射線硬化性樹脂に溶剤を加えた組成物を塗工し溶剤を揮発させて乾燥した状態で樹脂自体は硬化反応を完了していない状態をいう。十分な粘度を保つために熱可塑性樹脂等を添加して適当な粘度とする。このような溶剤乾燥型半硬化に好ましい電離放射線硬化性樹脂として、固相反応型

10

20

30

40

50

5

電離放射線硬化性樹脂がある。固相反応型電離放射線硬化性樹脂は、未硬化の状態では固体であり、且つ熱可塑性、溶剤溶解性を有していながら、塗装及び乾燥した際、見かけ上、又は手で触ったときにも非流動性（指触乾燥性）であり、且つ非粘着性である塗膜を与える電離放射線硬化性樹脂を主成分とするものである。例えば特開昭61-98599号公報、特開昭63-132095号公報等に記載の樹脂である。

【0029】又、上記②のハーフキュア型とは通常の電離放射線硬化性樹脂を電離放射線の照射条件等を調整して半架橋状態として半硬化状態とする手段と、電離放射線硬化性樹脂に熱硬化型樹脂を混合した樹脂組成物を用い、塗膜に熱を加えることにより、半硬化状態とする手段である。この場合の樹脂混合物の配合割合は、電離放射線硬化性樹脂100重量部に対し、熱硬化性樹脂50重量部以下添加する。

【0030】上記③の①と②の併用型は①の溶剤を乾燥させた状態にさらに電離放射線を照射して半架橋状態とした状態を用いる場合である。

【0031】前述の固相反応型電離放射線硬化性樹脂としては、例えば次の（イ）、（ロ）の2種類の樹脂が挙げられる。

【0032】（イ）ガラス転移温度が0～250℃のポリマー中にラジカル重合性不飽和基を有する樹脂。具体的には以下の①～⑤を重合もしくは共重合させたものに対し、後述する（a）～（d）の方法により、ラジカル共重合性不飽和基を導入したものである。

【0033】①水酸基を有する単量体：N-メチロール（メタ）アクリルアミド、2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシブチル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシ-3フェノキシプロピル（メタ）アクリレート等、②カルボキシル基を有する単量体：（メタ）アクリル酸、（メタ）アクリロイルオキシエチルモノサクシネート等、③エポキシ基を有する単量体：グリシジル（メタ）アクリレート等、④アジリジニル基を有する単量体：2-アジリジニルエチル（メタ）アクリレート、2-アジリジニルプロピオン酸アリル等、⑤アミノ基を有する単量体：（メタ）アクリルアミド、ダイアセトン（メタ）アクリルアミド、ジメチルアミノエチル（メタ）アクリレート、ジエチルアミノエチル（メタ）アクリレート等、⑥スルホン基を有する単量体：2-（メタ）アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸等、⑦イソシアネート基を有する単量体：2, 4-トルエンジイソシアネートと2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレートの1モル対1モル付加物等のジイソシアネートと活性水素を有するラジカル重合性単量体の付加物等、⑧更に、上記の共重合体のガラス転移点を調節したり、硬化膜の物性を調節したりするために、上記の化合物と、この化合物と共重合可能な以下のような単量

6

体とを共重合させることができる。

【0034】上記①～⑦の化合物と共重合可能な単量体としては、例えば、メチル（メタ）アクリレート、エチル（メタ）アクリレート、プロピル（メタ）アクリレート、ブチル（メタ）アクリレート、イソブチル（メタ）アクリレート、tert-ブチル（メタ）アクリレート、イソアミル（メタ）アクリレート、シクロヘキシル（メタ）アクリレート、2-エチルヘキシル（メタ）アクリレート等が挙げられる。

10 【0035】上述のようにして得られた重合体にラジカル重合性不飽和基を導入する方法は、（a）水酸基を有する単量体の重合体または共重合体の場合には、（メタ）アクリル酸等のカルボキシル基を有する単量体等を縮合反応させる、（b）カルボキシル基、スルホン基を有する単量体の重合体または共重合体の場合には、前述の水酸基を有する単量体を縮合反応させる、（c）エポキシ基、イソシアネート基あるいはアジリジニル基を有する単量体の重合体または共重合体の場合には、前述の水酸基を有する単量体もしくはカルボキシル基を有する単量体を付加させる、（d）水酸基あるいはカルボキシル基を有する単量体の重合体または共重合体の場合には、エポキシ基を有する単量体あるいはアジリジニル基を有する単量体あるいはジイソシアネート化合物と水酸基含有アクリル酸エステル単量体の1対1モルの付加物を付加反応させる等の方法がある。

20 【0036】（ロ）融点が常温（20℃）～250℃であり、ラジカル重合性不飽和基を有する化合物。具体的にはステアリルアクリレート、ステアリル（メタ）アクリレート、トリアクリルイソシアヌレート、シクロヘキササンジオールジ（メタ）アクリレート、シクロヘキササンジオールジ（メタ）アクリレート、スピログリコールジ（メタ）アクリレート、スピログリコール（メタ）アクリレートなどが挙げられる。

30 【0037】また、前記（1）及び（2）の化合物を混合して用いることもでき、さらにそれらに対してラジカル重合性不飽和単量体を加えることもできる。このラジカル重合性不飽和単量体は電離放射線照射の際、架橋密度を向上させ、耐熱性を向上させるものであって、前述の単量体の他にエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、ポリエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、ヘキササンジオールジ（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパンジ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールトリ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ（メタ）アクリレート、エチレングリコールジグリシジルエーテルジ（メタ）アクリレート、ポリエチレングリコールジグリシジルエーテルジ（メタ）アクリレート、プロピレングリコールジグリシジルエーテルジ（メタ）アクリレート、ポリプロピレングリコールジ

50

7

グリシジルエーテルジ(メタ)アクリレート、ソルビトールテトラグリシジルエーテルテトラ(メタ)アクリレートなどを用いることができ、電離放射線硬化性樹脂100重量部に対して、0.1~100重量部で用いることが好ましい。更に上記の組成物に増感剤としてベンゾキノン、ベンゾイン、ベンゾインメチルエーテルなどのベンゾインエーテル類、ハロゲン化アセトフェノン類、ビアセチル類などの紫外線照射によりラジカルを発生するものを添加する。

【0038】撓液部5は、化粧シート1の凹部を形成しようとする部分のみに設ける。この撓液部5の意匠としては(即ち化粧シートの凹部を形成する絵柄)は、任意の絵柄を設ければよいが、例えばこのパターンは木目の導管部のように天然物の凹凸形状を模写したもの、タイルの目地部の凹部や、文字記号等の各種の抽象模様等が挙げられる。撓液部5の厚みは0.1 μ m~10 μ m程度に形成するのが好ましい。

【0039】本発明化粧シートの表面に形成される電離放射線硬化性樹脂層6は、化粧シートの表面保護や意匠性の向上のために形成されるものであり、分子中に重合性不飽和結合又は、エポキシ基を有するプレポリマー、オリゴマー、及び/又は単量体(モノマー)、各種添加剤を適宜混合した組成物が用いられる。

【0040】前記プレポリマー、オリゴマーの例としては不飽和ジカルボン酸と多価アルコールの縮合物等の不飽和ポリエステル類、ポリエステルメタクリレート、ポリエーテルメタクリレート、ポリオールメタクリレート、メラミンメタクリレート等のメタクリレート類、ポリエステルアクリレート、エポキシアクリレート、ウレタンアクリレート、ポリエーテルアクリレート、ポリオールアクリレート、メラミンアクリレート等のアクリレート等がある。

【0041】前記単量体の例としては、スチレン、 α メチルスチレン等のスチレン系単量体、アクリル酸メチル、アクリル酸-2-エチルヘキシル、アクリル酸メトキシエチル、アクリル酸ブトキシエチル、アクリル酸ブチル、アクリル酸メトキシブチル、アクリル酸フェニル等のアクリル酸エステル類、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸プロピル、メタクリル酸メトキシエチル、メタクリル酸エトキシメチル、メタクリル酸フェニル、メタクリル酸ラウリル等のメタクリル酸エステル類、アクリル酸-2-(N,N-ジエチルアミノ)エチル、メタクリル酸-2-(N,N-ジメチルアミノ)エチル、アクリル酸-2-(N,N-ジベンジルアミノ)メチル、アクリル酸-2-(N,N-ジエチルアミノ)プロピル等の不飽和置換アミノアルコールエステル類、アクリルアミド、メタクリルアミド等の不飽和カルボン酸アミド、エチレングリコールジアクリレート、プロピレングリコールジアクリレート、プロピレングリコールジアクリレート、ネオペンチルグリ

8

コールジアクリレート、1,6-ヘキサジオールジアクリレート、トリエチレングリコールジアクリレート等の化合物、ジプロピレングリコールジアクリレート、エチレングリコールジアクリレート、プロピレングリコールジメタクリレート、ジエチレングリコールジメタクリレート等の多官能性化合物、及び/又は、分子中に2個以上のチオール基を有するポリチオール化合物、例えばトリメチロールプロパントリチオグリコレート、トリメチロールプロパントリチオプロピレート、ペンタエリスリトールテトラチオグリコール等がある。

【0042】以上の化合物を必要に応じて1種もしくは2種以上を混合して用いるが、電離放射線硬化性塗料に通常の塗工適性を付与するために、前記プレポリマー又はポリチオールを5重量%以上、前記単量体及び又はポリチオールを95重量%以下とするのが好ましい。

【0043】単量体の選定にさいしては、硬化物の可撓性が要求される場合は塗工適性上支障のない範囲で単量体の量を少なめにしたり、1官能又は2官能アクリート単量体を用い、比較的低架橋密度の構造とする。又、硬化物の耐熱性、硬度、耐溶剤性等を要求される場合には塗工適性上支障のない範囲で単量体の量を多めにしたり、3官能以上のアクリレート単量体を用い高架橋密度の構造とするのが好ましい。1、2官能単量体と3官能以上の単量体を混合し塗工適性と硬化物の物性とを調整することもできる。

【0044】以上のような1官能性アクリレート単量体としては、2-ヒドロキシアクリレート、2-ヘキシルアクリレート、フェノキシエチルアクリレート等が、また2官能アクリレートとしてはエチレングリコールジアクリレート、1,6-ヘキサジオールジアクリレート等が、また3官能以上のアクリレートとしては、トリメチロールプロパントリアクリレート、ペンタエリスリトールトリ(テトラ)アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート等が挙げられる。

【0045】本発明では、電離放射線硬化性塗料に表面張力を調整するための添加剤(表面張力調整剤)を添加するのが好ましい。表面張力調整剤を添加して電離放射線硬化性塗料の組成物の表面張力を任意に変化させると、撓液部5との間の界面張力が変化して、電離放射線硬化性樹脂層6のはじき具合が、例えば図1及び図2(a)に示すように電離放射線硬化性塗料が完全にはじかれずに薄く撓液部5の表面に残り、撓液部5を保護する表面樹脂層として形成される。

【0046】また、電離放射線硬化性塗料と撓液部の界面張力が大きくなるように、両者の組成物を調整すると(例えば、電離放射線硬化性塗料に表面張力調整剤を全く添加しない場合)、図2(b)に示すように撓液部の上部の電離放射線硬化性塗料が完全にはじいて形成される。但し、此処で界面張力の大小関係は、(撓液部の臨界表面張力)<(塗料の表面張力)となる。

【0047】電離放射線硬化性塗料に添加して該塗料の表面張力を調整する表面張力調整剤は、公知のシリコン、ポリエチレンワックス、パラフィンワックス、アマイドワックス、ろうワックス、フッ化ビニル化合物等の撥液剤が使用されるが、特に好ましいのは撥液用インキにも添加した電離放射線硬化性樹脂と反応性を有する撥液剤を用いると、電離放射線樹脂層との密着性が更に向上するため好ましい。

【0048】また、電離放射線硬化性塗料に添加されるその他の各種添加剤としては、硬化物の可撓性、表面硬度等の物性を調整するために前記プレポリマー、オリゴマー、単量体の少なくとも1種に対して、以下に示す電離放射線非硬化性樹脂を1〜70重量%、好ましくは5〜50重量%混合して用いることができる。また、撥液用インキと同様に表面の艶を調整するためにマット剤を添加してもよい。また、パール顔料、ビーズ顔料、その他の着色顔料等を添加して着色してもよい。

【0049】電離放射線非硬化性樹脂はウレタン系、纖維素系、ポリエステル系、アクリル系、ブチラル系、ポリ塩化ビニル、ポリ酢酸ビニル等の熱可塑性樹脂が用いられ、特に纖維素系、ウレタン系、ブチラル系が可撓性の点から好ましい。

【0050】電離放射線硬化性塗料を紫外線で硬化重合させる場合には、光重合開始剤として、アセトフェノン類、ベンゾフェノン類、ミヒラーベンゾイルベンゾエート、 α -アミノキシムエステル、テトラメチルチウラムモノサルファイド、チオキサントン類、及び/又は光増感剤としてn-ブチルアミン、トリエチルアミン、トリ-n-ブチルホスフィン等を混合して用いることができる。

【0051】電離放射線硬化性樹脂の特に表面硬度と耐セロテープ剥離性（一旦塗膜表面に貼ったセロテープを剥離しても、塗膜が剥離しない性質）とが両立して良好な仕様としては、特願平4-52872号に記載された配合の塗料を用いるのが好ましい。又、電離放射線としては特に電子線が好ましい。上記の好ましい配合物は、シリコンアクリレートのような撥液剤が分散状態で存在し、また粘度が特定範囲内に制限されたものである。

【0052】上記の表面硬度と耐セロテープ剥離性が両立する電離放射線硬化性塗料に用いられる好ましいオリゴマーは、硬化後の物性（特に硬さ、密着性、電気特性）、耐薬品性等の点から、分子量が1000〜3000のアクリレート系プレポリマーである。具体的にはポリエステルアクリレート、エポキシアクリレート、ポリウレタンアクリレート、ポリエーテルアクリレート、オリゴアクリレート、アルキッドアクリレート、ポリオールアクリレート等が挙げられるが、粘度の低減化ならびに低コスト化の観点からはポリエステルアクリレートが特に好ましい。

【0053】一方好ましい電離放射線重合性のモノマー

としては、その選択にあたって、①低粘度、②溶解性大、③低揮発性、④官能基を2個以上有する、⑤皮膚刺激性が小さく安全性が高い等の点を考慮すると、分子量100〜400のアクリレート又はメタクリレート系モノマーが好ましく用いられ、具体的には1,6ヘキサンジオールジアクリレート、ジプロピレングリコールジアクリレート、トリプロピレングリコールジアクリレート、トリメチロールアプロパントリアクリレート等が挙げられる。

【0054】上記オリゴマーとモノマーとの配合比は、種類に応じ適宜選択されるが、例えばポリエステル系オリゴマー100重量部に対して約70重量部のモノマーを配合することが好ましい。モノマー配合量が少ない場合には粘度が増大してレベリング性が低下し高速コーティングに的さなくなる。またモノマーが多すぎると、硬化反応時（例えばEB照射時）に発煙してフィラメントの劣化等の弊害が生じ、また製造環境的にも好ましくない。

【0055】一般に建材用の化粧シートとしては、a)耐セロテープ性、b)耐溶剤性、c)耐熱性、d)耐摩耗性、e)耐薬品性、f)耐汚染性ならびに、g)耐水性に優れていることが要求される。上記特性の中でもb)〜g)の特性は上記オリゴマー及びモノマーを適宜選択することによりある程度向上せしめることが可能である。また上記a)の耐セロテープ性を良好なものとするためには、塗膜表面の表面エネルギーを小さくしてテープの粘着作用を抑制する必要がある、シリコンアクリレートのような離型剤を分散状態（特にエマルジョン型）に存在させた組成物を用いることで、上記b)〜g)の特性を低下させることなく耐セロテープ性を良好なものとすることができる。このようなシリコンアクリレートとしては分子量500〜10,000（更に好ましくは2,000〜4,000）、官能基当量（分子量/官能基）が400〜8,000（さらに好ましくは500〜2,000）、官能基は電子線（EB）硬化を考慮した場合メタクリル基、アクリル基、メルカプト基が好ましい。また、電離放射線硬化性塗料に添加されるシリコンアクリレートは、上記オリゴマーやモノマーと単純に混合している状態であってもよいが、コポリマー化してもよい。シリコンアクリレートの添加量は5重量%が好ましく、さらに好ましくは0.1〜3.0重量%であつた、特に0.5〜2.0の範囲が好ましい。この添加量の範囲が耐セロテープ性とレベリグ性が良好であり、ピンホールがない離型性に優れた塗膜が得られる。

【0056】電離放射線硬化性塗料を塗工するには公知の各種方法、例えばロールコート、カーテンフローコート、ワイヤーバーコート、リバーコート、グラビアコート、グラビアリバーコート、エアナイフコート、キスコート、スミーズコート、コンマコート等の方法が用いられる。

10

20

30

40

50

1.1

【0057】電離放射線硬化性塗料の塗工量は、塗工して得られる電離放射線硬化性樹脂層6の厚みに応じ適宜決めることができるが、通常乾燥時で0.1~100 μ m程度の厚みになるように塗工量を調整する。塗工量が少ない場合には塗工ムラ或いは撹液部を凹部として形成するのが困難になり、また、塗工量が多すぎる場合には撹液部の塗料を充分はじいて凹部が十分に形成されず、また該層が必要以上に厚く形成されてしまいコスト的にも不利になる。

【0058】電離放射線硬化性樹脂の硬化に使用される電離放射線とは、電磁波又は荷電粒子線のうち分子を重合、架橋しうるエネルギー量子を有するものを意味し、通常紫外線、電子線が用いられる。紫外線を発生する紫外線源としては、超高圧水銀灯、高圧水銀灯、低圧水銀灯、カーボンアーク、ブラックライトランプ、メタルハライドランプ等の光源を用いる。また、電子線源としては Cockcroft-Walton 型、バンデグラフ型、共振変圧器型、絶縁コア変圧器型、或いは直線型、ダイナミترون型、高周波型等の各種電子線加速器を用い、100~1000 keV のエネルギーを持つ電子を照射する。照射線量としては通常0.5~30 Mrad である。

【0059】ベタ印刷層3及び絵柄印刷層4は、公知のベヒクルに顔料等を分散したインキを用いて、グラビア印刷、オフセットグラビア印刷、シルクスクリーン印刷、オフセット印刷、静電印刷、ジェットプリント印刷等の公知の印刷手段、又は転写手段を用いて形成される。絵柄印刷層4のパターンとしては、格子、水玉等の模様や抽象柄、あるいは石目、木目等の天然物の柄、文字、記号等から所望に応じ適宜選択すればよい。また、ベタ印刷層3や絵柄印刷層4を形成するインキとしてはパール顔料インキやビーズ顔料インキ等を使用することもできる。ベタ印刷層3及び絵柄印刷層4は上記の印刷や転写により形成するのみならず、部分蒸着、グロスマット印刷等により形成してもよい。

〔導管インキ（撹液インキ）組成〕

・紫外線硬化型樹脂（三菱油化製：ユビマーH-2000）	100重量部
・撹液剤（シリコーン）	7 "
・顔料	適宜 "

【0065】

【作用】本発明は、撹液部を形成して電離放射線硬化性塗料を塗工すると、同図（ウ）に示すように、撹液部5の上の電離放射線硬化性塗料の部分は撹液部に添加されている撹液剤により、電離放射線硬化性塗料がはじかれた状態となる。そして電離放射線を照射すると、半硬化状態の撹液部と電離放射線硬化性塗料が硬化して、撹液部の電離放射線硬化性塗料の部分が凹部となり、撹液用インキを用いて印刷した絵柄と同調した凹部7が形成される。上記撹液部5と電離放射線硬化性樹脂層6との密着性は、撹液部5を形成する撹液性インキのベヒクルに電離放射線硬化性樹脂を使用しているため、良好な密着※50

1.2

* 【0060】特に基材として紙を用い、且つ耐セロテープ剥離性を出すためには、ベタ印刷層のインキのベヒクルに密着性が良好で凝集力の強い樹脂を用いると良い。このような樹脂としては、水溶塩型アクリル、ウレタン、ウレタンと塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体との混合物が好ましく用いられる。一般に電離放射線硬化性塗料が硬化する際に急速に収縮する為、インキと基材の密着性が悪いと（例えば硝酸纖維素系樹脂をベヒクルとしたインキの場合）硬化収縮による発生するインキと基材界面の剪断応力により、インキと基材との間で微視的に一部剥離して塗膜の耐セロテープ性が大きく低下するが、上記樹脂はインキと基材間の密着性が良好であるため、そのような虞れがない。

【0061】本発明化粧シートは、種々の用途に適し、例えば建築物、車輛、船舶、家具、楽器、又はキャビネット類等の裝飾材料、包装材料等の裝飾材として有用なものである。

【0062】本発明の具体的実施例を挙げ、本発明を更に詳細に説明する。

【0063】実施例1

厚み0.15mmの塩化ビニルシート（20PHR）の表面に通常のグラビア印刷方式にてベタ印刷、絵柄印刷を施した後、下記導管インキ組成物を使用してグラビア印刷方式にて木目模様の導管模様を印刷して40℃×2分間乾燥させた。（尚この場合、該導管インキには紫外線を照射せず、溶剤のみを揮発させた状態である。）次いで電離放射線硬化性塗料を上記印刷物の表面に塗布量10g/m²（dry）になるようにロールコート法で塗工し、紫外線（80W×10m/min×4パス）を照射して導管インキと電離放射線硬化性塗料を硬化させて化粧シートを得た。得られた化粧シートは導管印刷と表面の紫外線硬化型樹脂層との間の密着性が良好なものであった。

* 【0064】

※性が得られる。

40 【0066】この場合、撹液剤に電離放射線硬化性樹脂と反応性を有する材料を使用した場合、電離放射線硬化性樹脂層と撹液部が反応して化学的に強固に結合して、両者がより強固に密着して形成される。

【0067】また電離放射線硬化性塗料に表面張力調整剤を添加することで、電離放射線硬化性樹脂層6の撹液部の上を、例えば図2（b）に示すように完全にははじかせてしまうか、もしくは図1（ウ）に示すようにはじきを弱くして撹液部5の表面にも薄く電離放射線硬化性樹脂層6が形成されるように、撹液部6の上の電離放射線硬化性樹脂層6の厚みを調節することが容易にできる。

1.3

【0068】また、撚液用インキに電離放射線反応性モノマーを添加した場合には、撚液部の該モノマーと電離放射線反応性樹脂とが反応して架橋結合する。

【0069】本発明化粧シートの製造方法は、撚液部に電離放射線硬化性樹脂をビヒクルとして用いているが、電離放射線硬化性塗料を塗工した時点では完全に硬化した状態ではなく、半硬化状態にあり、電離放射線硬化性樹脂と同時に硬化させるため、電離放射線硬化性樹脂層と撚液部の電離放射線硬化性樹脂との間で充分な架橋が行われる。

【0070】

【発明の効果】以上説明したように本発明化粧シートは、撚液用インキに電離放射線硬化性樹脂をビヒクルとして用いているために、電離放射線硬化性樹脂層と撚液部との間で良好な密着性が得られ、更に撚液部が表面に露出した場合であっても表面物性に優れた化粧シートが得られる。

【0071】撚液剤に電離放射線硬化性樹脂と反応性を有するものを用いた場合には、より良好な密着性が得られる。

【0072】また、撚液性インキに電離放射線反応性のモノマーを添加した場合には、撚液部と電離放射線硬化性樹脂層との密着性が更に向上する。

【0073】また、電離放射線硬化性塗料に表面張力調

1.4

整剤を添加した場合には、凹部の形状を任意に制御することができ、特に凹部をシャープに形成することができる。

【0074】本発明化粧シートの製造方法は上記の如き意匠性、物性に優れた化粧シートを確実に製造することができ、特に撚液性インキを半硬化状態として電離放射線硬化性塗料を塗工後に電離放射線を照射して塗工させるために、撚液部と電離放射線硬化性樹脂層との間の密着性に優れた化粧シートが得られる効果を有する。

10 【図面の簡単な説明】

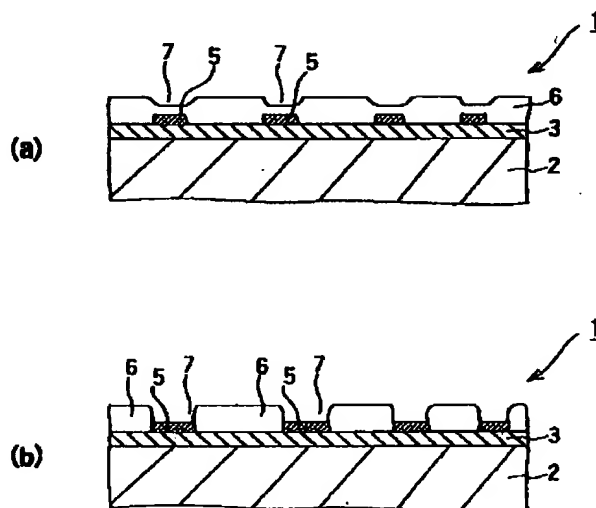
【図1】本発明化粧シートの製造方法の1例を示す工程図である。

【図2】本発明化粧シートの他の態様を示す断面図である。

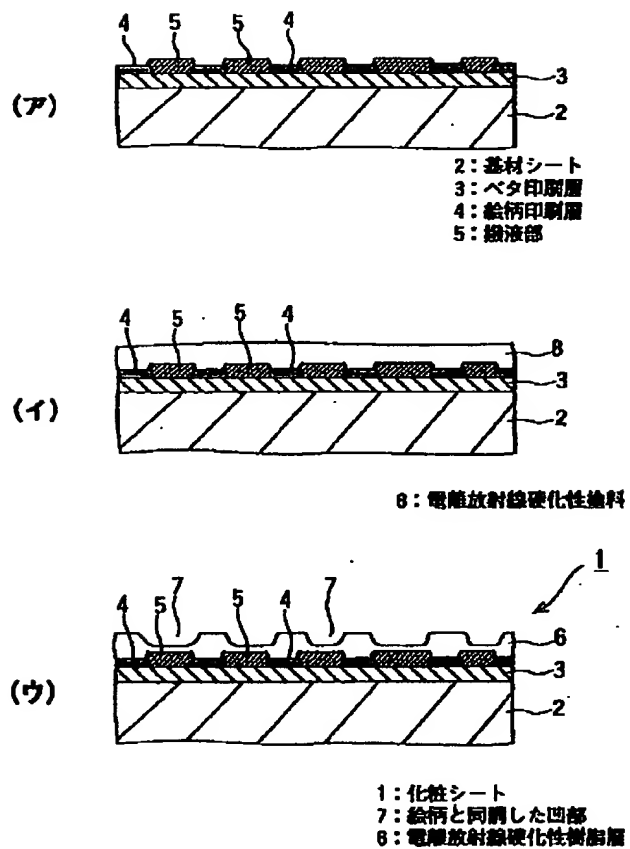
【符号の説明】

- 1：化粧シート
- 2：基材シート
- 3：ベタ印刷層
- 4：絵柄印刷層
- 5：撚液部
- 6：電離放射線硬化性樹脂層
- 7：絵柄と同調した凹部
- 8：電離放射線硬化性塗料

【図2】



【図1】



フロントページの続き

(51) Int. Cl.⁵

B 3 2 B 31/28

B 4 4 C 1/20

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

7141-4F

A 9134-3K